



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : G03C 1/685, C07D 498/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/04590 (43) Date de publication internationale: 15 février 1996 (15.02.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01031 (22) Date de dépôt international: 31 juillet 1995 (31.07.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/09449 29 juillet 1994 (29.07.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147, rue de Paris, F-94227 Charenton Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LAREGINIE, Pierre [FR/FR]; 49, avenue de Bonneveine, F-13008 Marseille (FR). LOKSHIN, Vladimir [FR/FR]; HLM Luminy, 45, avenue de Luminy, F-13009 Marseille (FR). SAMAT, André [FR/FR]; 72, chemin de la Grave, F-13013 Marseille (FR). GUGLIELMETTI, Robert [FR/FR]; Résidence Les Alisiers, Bat. B3, Boulevard des Alisiers, F-13009 Marseille (FR). ZABALLOS GARCIA, Elena [ES/ES]; Avenida da Camp de Morvedre, 89, 2e, 3a, E-46520 Puerto de Sagunto (ES). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: SPIRO[INDOLINE-[2,3']-BENZOXAZINE]-TYPE PHOTOCHROMIC COMPOUNDS CONTAINING A 6'-CYANO OR PHENYLSULPHONYL GROUP AND WITH A 7', 8'-CONDENSED BENZENE RING IN THE BENZOXAZINE RING AND USE OF SAME IN OPHTHALMIC OPTICS (54) Titre: COMPOSES PHOTOCHROMIQUES DE STRUCTURE SPIRO[INDOLINE-[2,3']-BENZOXAZINE] A GROUPEMENT CYANO OU PHENYLSULFONYL EN 6' ET COMPORTANT UN CYCLE BENZENIQUE CONDENSE EN 7', 8' DU NOYAU BENZOXAZINE, ET LEUR UTILISATION DANS LE DOMAINE DE L'OPTIQUE OPHTALMIQUE (57) Abstract 6'-cyano or phenylsulphonyl-substitued spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine]-type photochromic compounds, wherein said cyano or phenylsulphonyl group is bound to the 6' carbon atom by the sulphur atom, and having a 7', 8'-condensed benzene ring, and use of same in ophthalmic optics. (57) Abrégé L'invention est relative à des composés photochromiques de structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] substitués en position 6' par un groupement cyano ou phénylsulfonyl lié par l'atome de soufre au carbone en 6' et comportant un cycle benzénique condensé en 7', 8' et leur utilisation dans l'optique ophtalmique.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Composés photochromiques de structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] à groupement cyano ou ~~benzylsulfonyl~~^{Phénylsulfonyl} en 6' et comportant un cycle benzénique condensé en 7', 8' du noyau benzoxazine, et leur utilisation dans le domaine de l'optique ophtalmique..

5 L'invention a pour objet de nouveaux composés photochromiques du type spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] à groupement cyano ou ~~benzylsulfonyl~~^{Phénylsulfonyl} en 6' comportant un cycle benzénique condensé en 7', 8' du noyau benzoxazine, et leur utilisation dans le domaine de l'optique ophtalmique, en particulier dans et/ou sur les lentilles ophtalmiques.

10 Le photochromisme est un phénomène connu depuis de nombreuses années. On dit qu'un composé est photochromique lorsque ce composé, irradié par un faisceau lumineux, dont certaines longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet, change de couleur et revient à sa couleur originelle dès que l'irradiation cesse.

15 Les applications de ce phénomène sont multiples, mais une des applications connues plus particulièrement intéressante concerne le domaine de l'optique ophtalmique.

De tels composés sont utilisables dans la fabrication de lentilles ou verres pour lunettes en vue de filtrer les radiations lumineuses en fonction de leur intensité.

20 L'incorporation des composés photochromiques dans un matériau organique constituant une lentille ophtalmique, permet d'obtenir un verre dont le poids est considérablement réduit par rapport aux lentilles classiques en verre minéral qui comportent des halogénures d'argent à titre d'agent photochrome. Leur incorporation dans des matériaux organiques a toujours posé des difficultés techniques.

25 Toutefois, tout composé à propriété photochromique n'est pas forcément utilisable dans le domaine de l'optique ophtalmique. En effet, le composé photochromique doit répondre à un certain nombre de critères, dont entre autres :

30 - une forte colorabilité qui est la mesure de la capacité pour un composé photochromique de présenter une couleur intense après isomérisation;

- une coloration après absorption de la lumière rendant apte le composé photochromique, seul ou en combinaison avec d'autres composés photochromiques à être utilisé dans des verres ou lentilles ophtalmiques;

5 - une absence de coloration ou très faible coloration sous la forme initiale;

 - une cinétique rapide de coloration ou de décoloration;

 - un photochromisme se manifestant dans une plage de température la plus large possible, et en particulier de préférence entre
10 0 et 40°C.

Les composés photochromiques organiques connus et utilisés actuellement présentent généralement un photochromisme décroissant lorsque la température augmente, de sorte que le photochromisme est particulièrement marqué à des températures proches de 0°C, alors qu'il
15 est beaucoup plus faible, voire inexistant, à des températures de l'ordre de 40°C qui sont des températures que peuvent atteindre les verres lors notamment de l'exposition au soleil.

Un autre problème rencontré pour les composés photochromiques de l'état de la technique est leur durée de vie. On constate en effet
20 pour certains produits de l'état de la technique, une durée de vie relativement réduite. En effet, après un certain nombre de cycles de coloration et de décoloration, le composé ne présente plus les propriétés photochromes réversibles.

Les propriétés photochromiques des spirooxazines ont été décrites
25 par R.E.FOX dans le document Final Report of Contact AF 41, A.D. 440226 1961. 657.

Des composés du type spiro(indoline-naphtoxazine) ont été synthétisés et décrits notamment dans l'article de N.Y.C. CHU "Photochromism : Molecules and Systems" Ed. H. Dürr, H. Bovas
30 Laurent, Elsevier, Amsterdam 1990, ch. 24, ainsi que des composés du type spiro(indoline-quinazolinoxazine) ou spiro(indoline-benzothiazolinoxazine) dans les brevets US 5139707 et US 5114621 (R. Guglielmetti, P. Tardieu) délivrés au nom de la Société ESSILOR.

Des composés du type spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] photochromiques ont également été synthétisés et décrits dans la demande

de brevet EP-0245020.

La demande de brevet japonais JP 3251587 divulgue par ailleurs des composés photochromiques du type indolinospiropyrido-benzoxazine porteurs, en position 6' du noyau benzoxazine, de groupements CN, CF₃ ou alkoxy-carbonyle, et dont l'azote indolinique est substitué par des groupements alkoxy-carbonyle alkyle.

Ces composés sont photochromiques à des températures de l'ordre de 30 à 40°C.

Ces composés, sous leur forme ouverte, présentent un spectre d'absorption dans le visible comportant un maximum d'absorption à une longueur d'onde λ_{max} variant de 600 à 617 nm.

Il est souhaitable d'obtenir des composés dont le spectre d'absorption dans le visible, pour leur forme ouverte, comporte un maximum d'absorption à des longueurs d'onde plus élevées que les composés de la demande de brevet JP 3251587.

En effet, le déplacement du λ_{max} vers des valeurs plus élevées conduit à des composés photochromiques de couleur approchant le vert, sous leur forme ouverte, cette couleur étant recherchée pour une application ophtalmique.

La demanderesse a découvert une nouvelle famille de composés de structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] à groupement cyano ou ~~benzylsulfonyl~~ ^{phénylsulfonyl} en position 6' et comportant un cycle benzénique condensé en 7', 8' du noyau benzoxazine, présentant des propriétés photochromiques particulièrement intéressantes.

Les composés de l'invention présentent en effet une forte colorabilité, sous leur forme ouverte, dans le domaine du visible. Leurs colorations sont bleu-vert. Ils peuvent ainsi être utilisés avec d'autres composés photochromiques donnant une couleur rouge en vue d'obtenir une coloration naturelle lors de l'exposition à la lumière.

Les composés conformes à l'invention, sous leur forme colorée, présentent un déplacement vers des longueurs d'ondes plus élevées du spectre d'absorption dans le visible par rapport aux composés homologues de l'art antérieur de structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] non substitués en 6' ou de structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] substitués en 6' de la demande JP 3251587. Les

longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorption sont supérieures à 630 nm, et le plus souvent supérieures à 640 nm.

Les composés selon l'invention présentent de fortes bandes d'absorption dans la région des rayonnements UV visibles, sous leur forme fermée, ainsi qu'un déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées des bandes d'absorption du spectre UV de la forme fermée par rapport aux homologues spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] non substitués en 6' de l'art antérieur.

La plupart des rayonnements UV étant bloqués par les vitrages classiques à l'exception des rayonnements UV visibles, les composés de l'invention présentent ainsi une bonne colorabilité même si un vitrage est interposé entre la source de rayonnements UV (lumière naturelle) et le composé photochromique.

Les composés conformes à l'invention présentent par ailleurs une absence de coloration ou une très faible coloration à l'état initial et une cinétique rapide de coloration et de décoloration dans une plage de températures large, comprise en particulier entre 0 et 40°C. Leurs propriétés photochromiques sont aussi remarquables à des températures de l'ordre de 20°C qu'à des températures de l'ordre de 35°C. Il en résulte qu'ils sont particulièrement adaptés pour les lentilles de contact dont la température d'utilisation est de l'ordre de 35°C et pour les verres de lunettes lors de l'exposition au soleil.

La demanderesse a également constaté que ces composés avaient une durée de vie particulièrement longue.

Toutes ces propriétés font que ces nouveaux composés photochromiques sont particulièrement intéressants dans leur utilisation dans l'optique ophtalmique et en particulier pour leur utilisation dans et/ou sur des lentilles ophtalmiques.

On appelle lentilles ophtalmiques au sens de l'invention, des verres de lunettes, en particulier des verres solaires, des lentilles de contact.

Un objet de l'invention est donc constitué par les nouveaux composés photochromiques.

Un autre objet de l'invention est constitué par leur utilisation dans l'optique ophtalmique.

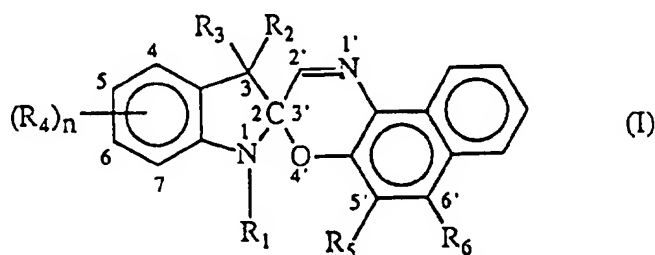
L'invention a également pour objet des compositions destinées à être utilisées pour le revêtement de lentilles ophtalmiques ou leur incorporation dans ces lentilles.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les composés photochromiques conformes à l'invention sont des composés de structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] essentiellement caractérisés par le fait qu'ils sont substitués en position 6' par un groupement R_6 qui est un groupement cyano ou un groupement ~~phénylsulfonyl~~ ~~benzylsulfonyl~~ lié par l'atome de soufre au carbone 6', et possèdent un cycle benzénique condensé en position 7', 8' du noyau benzoxazine.

On entend dans la présente invention par groupement ~~phénylsulfonyl~~ ~~benzylsulfonyl~~ le radical ~~phénylsulfonyl~~ ~~benzylsulfonyl~~ et tout dérivé de celui-ci, et en particulier les radicaux ~~phénylsulfonyl~~ ~~benzylsulfonyl~~ substitués.

Les composés photochromiques conformes à l'invention sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

n varie de 0 à 4;

R_1 représente :

i) un groupe alkyle de 1 à 16 atomes de carbone tel qu'un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle;

ii) un groupe allyle, phényle, arylalkyle tel qu'un groupe benzyle, phényle mono- ou disubstitué par des substituants du type alkyle ou alcoxy de 1 à 6 atomes de carbone ou des atomes d'halogène tels que chlore;

iii) un groupe alicyclique tel qu'un groupe cyclohexyle, éventuellement substitué;

iv) un groupe hydrocarbure aliphatique comportant dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N ou S, notamment une
5 fonction acide, ester ou alcool;

R_2 et R_3 peuvent chacun et indépendamment l'un de l'autre représenter un groupe C_1 - C_8 alkyle, phényle, phényle mono- ou disubstitué par des groupes C_1 - C_4 alkyle et/ou C_1 - C_5 alcoxy, ou peuvent être combinés
10 pour former une chaîne cyclique de 6 à 8 atomes de carbone;

R_4 et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre :

i) un atome d'hydrogène, une fonction amine $NR'R''$, où R' et R'' représentent chacun et indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, phényle ou un dérivé substitué de celui-ci;
15 R' et R'' peuvent se combiner pour former un cycloalkyle pouvant être substitué et contenir un ou plusieurs hétéroatomes;

ii) un groupe R, OR, SR, COR ou COOR, dans lequel R représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe aryle ou hétéroaryle;

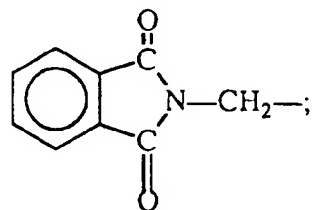
iii) un atome d'halogène, un groupe C_1 - C_4 monohaloalkyle, l'halogène étant notamment Cl ou Br, ou un groupe C_1 - C_4 polyhalo-
20 alkyle tel que CF_3 ;

iv) $-NO_2$, CN, SCN;

v) un groupement $CH_2=C(R_8)-O-$ avec R_8 représentant H ou CH_3 ;
25

vi) un groupement


30



35

chacun des substituants R_4 pouvant être présent sur l'un quelconque

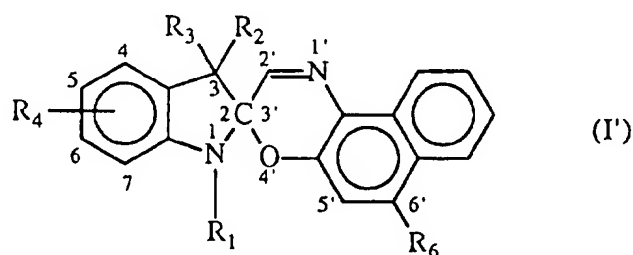
des atomes de carbone convenables de la partie indoline du composé photochromique, en positions 4, 5, 6 et 7, quand l'autre est un atome d'hydrogène, alors que quand $n=2$, il est préférable que les substituants soient présents en positions 4 et 5, 5 et 6, 4 et 6 ou 6 et 7 ;

R_6 est choisi parmi les groupements CN, $-\text{SO}_2-$ 

formule dans laquelle R_7 désigne un atome d'hydrogène, un alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un halogène.

De préférence R_7 est en position para du groupement SO_2 . R_7 est préférentiellement un atome d'hydrogène.

Les composés préférés répondent à la formule suivante :



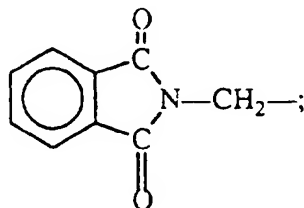
dans laquelle :

R_1 désigne un groupement alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement allyle;

R_2 et R_3 représentent chacun et indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone;

R_4 désigne un atome d'halogène, un atome d'hydrogène ou un radical alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement $\text{CH}_2=\underset{\text{R}_8}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$ avec R_8 désignant H ou CH_3 ,

ou un groupement



R_6 a la signification mentionnée précédemment dans la formule (I).

Dans les composés de l'invention, R_6 est de préférence un groupement cyano. R_4 est de préférence en position 5 du groupement indoline et désigne un groupement alcoxy, halogène, ou un groupement

5 $\text{CH}_2=\underset{\text{R}_8}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-$ avec R_8 désignant H ou CH_3 ,

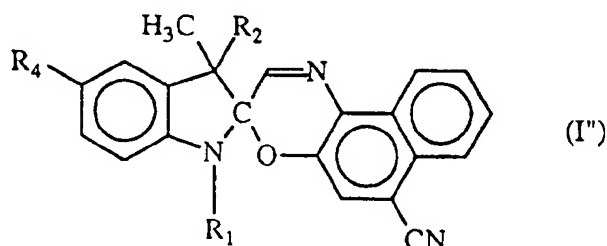
et/ou l'un au moins des groupements R_1 , R_2 est un groupement alkyle comportant au moins 2 atomes de carbone.

10

De tels composés présentent des colorations intenses lorsqu'ils sont introduits en matrice.

Les composés plus particulièrement préférés répondent à la

15 formule suivante :



dans laquelle :

25 R_1 désigne un alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupe allyle;

R_2 désigne un alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone;

R_4 désigne un atome d'halogène, un atome d'hydrogène, un radical alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical $\text{CH}_2=\underset{\text{R}_8}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-$,

30 avec R_8 désignant H ou CH_3 .

Dans la formule (I'') définie ci-dessus :

R_1 désigne préférentiellement un radical méthyle, hexadécyle ou allyle;

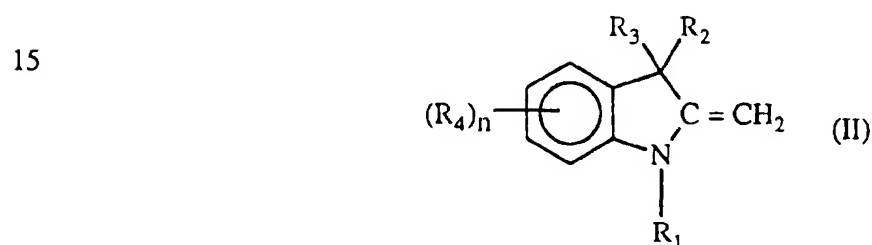
R_2 désigne de préférence un radical méthyle ou éthyle;

35

R_4 désigne préférentiellement l'hydrogène, le chlore ou le radical méthoxy, ou le radical $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$

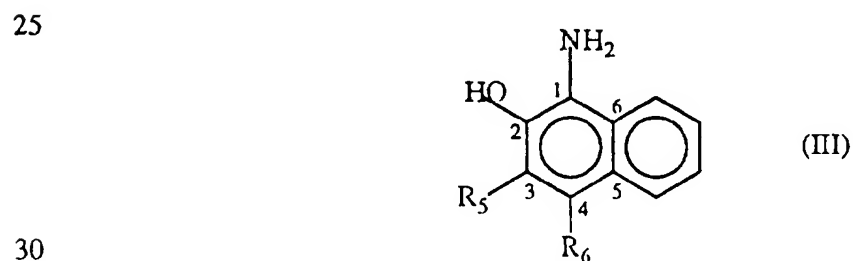
5 Les composés selon l'invention peuvent être obtenus selon un procédé comprenant la condensation d'une base de Fischer avec un orthoaminophénol substitué en position 4 par un groupement cyano ou benzylsulfonyl dans un milieu solvant tel que le toluène en présence d'un agent oxydant tel que le diméthylsulfoxyde.

10 En particulier les composés de formule (I) selon l'invention peuvent être obtenus selon ce procédé, par condensation d'une base de Fischer de formule :



20

dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et n ont les mêmes significations indiquées ci-dessus, avec un orthoaminophénol annelé de formule :



où R_5 , R_6 ont les mêmes significations indiquées ci-dessus, dans un milieu solvant tel que le toluène, en présence d'un agent oxydant tel que le diméthylsulfoxyde.

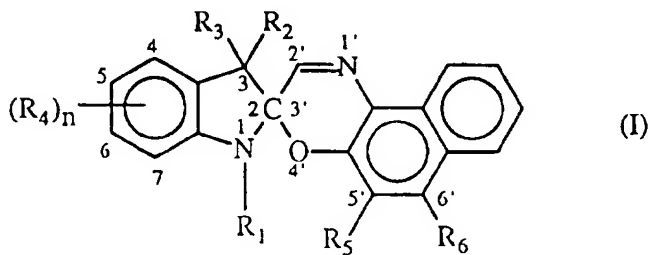
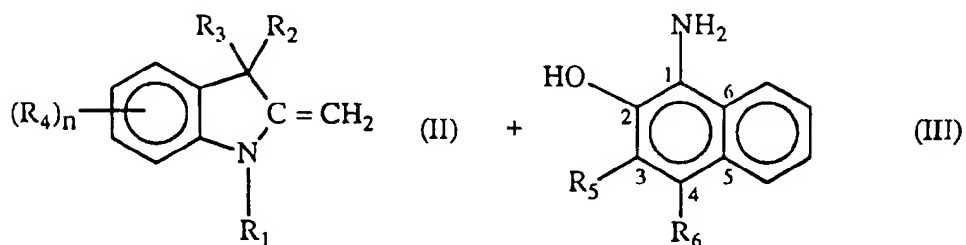
35

Selon ce procédé, on utilise de préférence également un agent déshydratant tel que le sulfate de calcium ou de magnésium et/ou un agent d'activation de l'agent oxydant tel que l'hydrogénocarbonate de sodium, de manière à favoriser la réaction de condensation et/ou à

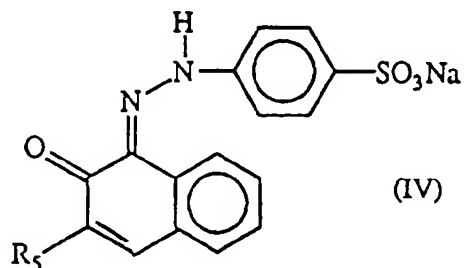
La température de réaction est comprise de préférence entre 50 et 80°C environ.

Ce procédé peut être représenté par le schéma réactionnel suivant :

SCHEMA REACTIONNEL

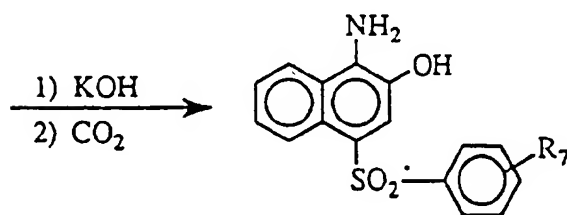
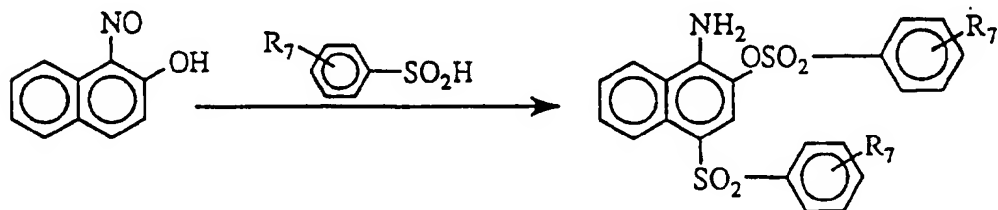


Les composés orthoaminophénol de formule (III), substitués en position 4 par un groupement cyano peuvent être obtenus en faisant réagir un composé de formule :



où R_5 a la même signification indiquée ci-dessus, avec un cyanure de métal alcalin tel que sodium ou potassium, pendant quelques jours à 90°C, puis on filtre et on sature de dioxyde de carbone.

Les composés ortho aminophénol de formule (III), dans lesquels R_6 est un groupement ~~benzylsulfonyl~~ ^{phenylsulfonyl} peuvent être obtenus en procédant selon le schéma suivant :



Les composés photochromiques de l'invention peuvent être utilisés

pour réaliser des lentilles ophtalmiques photochromiques.

Les composés conformes à l'invention peuvent être introduits dans une composition destinée à être appliquée sur ou être introduite dans un matériau polymère organique transparent pour obtenir un article transparent photochromique. Ils peuvent également être introduits dans des compositions solides telles que films plastique, plaques et lentilles pour réaliser des matériaux utilisables, notamment comme lentilles ophtalmiques, lunettes de soleil, viseurs, optique de caméra et filtres.

Les compositions liquides qui constituent un objet de l'invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent sous forme dissoute ou dispersée les composés conformes à l'invention dans un milieu à base de solvants appropriés pour être appliqués ou introduits dans un matériau polymère transparent.

Des solvants plus particulièrement utilisables sont des solvants organiques choisis parmi le benzène, le toluène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone, l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le dioxane, l'éther méthylique d'éthylèneglycol, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le méthylcellosolve, la morpholine et l'éthylène glycol.

Lorsque les composés conformes à l'invention sont dispersés, le milieu peut également contenir de l'eau.

Selon une autre forme de réalisation, les composés conformes à l'invention peuvent être introduits et de préférence dissous dans des solutions incolores ou transparentes préparées à partir de polymères, de copolymères ou de mélanges de polymères transparents dans un solvant organique approprié.

Les exemples de telles solutions sont entre autres des solutions de nitrocellulose dans l'acétonitrile, de polyvinylacétate dans l'acétone, de chlorure de polyvinyle dans la méthyléthylcétone, de polyméthylformamide, de polyvinylpyrrolidone dans de l'acétonitrile, de polystyrène dans le benzène, d'éthylcellulose dans du chlorure de méthylène.

Ces compositions peuvent être appliquées sur des supports transparents tels qu'en téréphtalate de polyéthylèneglycol, de papier

borylé, de triacétate de cellulose et séchées pour obtenir un matériau photochromique qui peut se colorer en présence d'une radiation ultraviolette, et qui retourne à l'état non coloré et transparent en l'absence de la source de radiation.

5 Les composés photochromiques de la présente invention ou les compositions les contenant définies ci-dessus, peuvent être appliqués ou incorporés dans un matériau organique polymérisé transparent solide approprié pour des éléments ophtalmiques tels que des lentilles ophtalmiques ou des matériaux utiles pour être utilisés dans des
10 lunettes de soleil, des viseurs, des optiques de caméras et des filtres.

A titre de matériaux solides transparents, qui peuvent être utilisés pour réaliser des lentilles ophtalmiques conformes à l'invention, on peut citer les polymères de polyol(allylcarbonate), des polyacrylates, des poly(alkylacrylate) tels que des polyméthylméthacrylates, l'acétate
15 de cellulose, le triacétate de cellulose, le propionate acétate de cellulose, le butyrate acétate de cellulose, le poly(vinylacétate), le poly(vinylalcool), les polyuréthanes, les polycarbonates, les polyéthylènetéréphtalates, les polystyrènes, les (polystyrène-méthacrylate), les copolymères de styrène et d'acrylonitrile, les poly-
20 vinylbutyrates.

Les copolymères transparents ou des mélanges de polymères transparents sont également appropriés pour réaliser de tels matériaux.

On peut citer à ce sujet les matériaux préparés à partir de polycarbonates tels que le poly(4,4'-dioxyphténol-2,2 propane), le
25 polyméthylméthacrylate, les polyol(allylcarbonate) tels qu'en particulier le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) et ses copolymères tels que par exemple avec l'acétate de vinyle. On peut citer en particulier les copolymères de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) et d'acétate de vinyle (80-90/10-20) et encore le copolymère de
30 diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) avec l'acétate de vinyle, l'acétate de cellulose et le propionate de cellulose, le butyrate de cellulose (80-85/15-20).

Les polyols(allylcarbonate) sont préparés en utilisant les allylcarbonates de polyols liquides aliphatiques ou aromatiques,
35 linéaires ou ramifiés tels que les glycols aliphatiques de bis-allyl-

carbonate ou les alkylène bis(allylcarbonate). Parmi les polyols (allylcarbonate) qui peuvent être utilisés pour préparer les matériaux transparents solides utilisables conformément à l'invention, on peut citer l'éthylèneglycol bis(allylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(2-méthallylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate), l'éthylèneglycol bis(2-chloroallylcarbonate), le triéthylèneglycol bis(allylcarbonate), le 1,3-propanediol bis(allylcarbonate), le propylèneglycol bis(2-éthylallylcarbonate), le 1,3-butanediol bis(allylcarbonate), le 1,4-butanediol bis(2-bromoallylcarbonate), le dipropylèneglycol bis(allylcarbonate), le triméthylèneglycol bis(2-éthylallylcarbonate), le pentaméthylèneglycol bis(allylcarbonate), l'isopropylène bisphénol bis(allylcarbonate). Le produit le plus important est constitué par le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) encore connu sous la dénomination CR39.

La quantité de composés photochromiques à utiliser conformément à l'invention, soit dans la composition, soit au moment de son introduction dans le support solide, n'est pas critique et dépend généralement de l'intensité de la couleur que la composition peut conférer au matériau après exposition aux radiations. D'une manière générale, plus on ajoute de composés photochromiques, plus la coloration sous irradiation sera importante.

Conformément à l'invention, on utilise une quantité suffisante pour conférer au matériau traité la propriété de changer de couleur au moment de l'exposition à la radiation. Cette quantité de composés photochromiques est généralement comprise entre 0,001 et 20% en poids et de préférence entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total du matériau optique ou de la composition.

Les composés photochromiques conformes à l'invention peuvent également être introduits dans un support temporaire (tel qu'un vernis formant un revêtement sur un substrat) de transfert et être transférés ensuite thermiquement dans le substrat comme décrit en particulier dans le brevet US-4.286.957 ou US-4.880.667.

Ces composés peuvent être utilisés avec d'autres composés photochromiques, tels que des composés photochromiques donnant lieu à des colorations différentes telles que rouge, connus dans l'état de la

technique.

5 Une fois appliqués sur des matériaux ophtalmiques ou introduits dans de tels matériaux, on constate après exposition aux irradiations UV, l'apparition d'une coloration et le retour à la couleur ou à la transparence originelle lorsqu'on interrompt l'exposition aux radiations UV.

Les composés conformes à l'invention présentent l'intérêt de permettre ce changement de coloration un grand nombre de fois et ceci à des températures très variables comprises entre 0 et 40°C.

10 Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES**EXEMPLE 1**

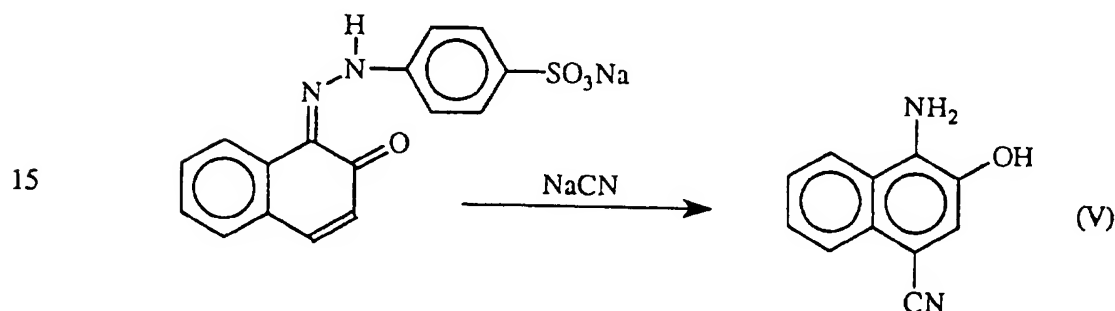
5

6'-cyano-1,3,3-triméthyl-spiro-[indoline-[2,3']-[3H]-napht-[2,1-b]-[1,4]-oxazine] :

A - Synthèse de la 4-cyano-2-hydroxynaphtylamine :

10

Cette synthèse est effectuée selon le schéma réactionnel :



20

A une solution du sel de sodium du 4-(2-hydroxy-1-naphtylazo) benzène acide sulfonique (10 g, 28,5 mmoles) dans 120 ml d'eau, on ajoute 30 g (0,46 moles) de cyanure de potassium. Après 2 jours à 90°C, on filtre et sature le filtrat avec du dioxyde de carbone. Le précipité jaune est filtré pour donner 2,9 g (55%) de 4-cyano-2-hydroxynaphtylamine (V).

25

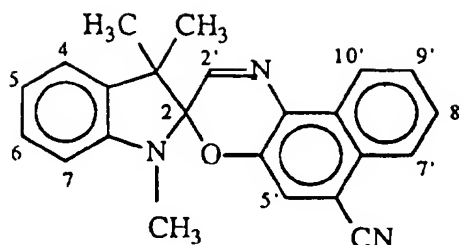
Point de fusion : 206°C.

B - Synthèse de la spironaphtoxazine correspondante :

30

A un mélange de 2-méthylène-1,3,3-triméthylindoline (0,35 g, 2 mmoles), sulfate de calcium anhydre (0,4 g), diméthylsulfoxyde (0,234g, 3 mmoles), hydrogénocarbonate de sodium (0,5 g), 4-cyano-2-hydroxynaphtylamine (V) (0,405 g, 2,2 mmoles), on ajoute 10 ml de toluène et laisse 12 heures sous agitation à 80°C. On filtre, lave avec du toluène chaud (5 ml) et évapore le filtrat. Le produit est ensuite purifié par chromatographie flash (90 hexane/10 acétate d'éthyle).

35



Rendement : 58%
Point de fusion : 159°C.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm : 1,34 (3H, s, 3- CH_3); 1,37 (3H, s, 3- CH_3); 2,76 (3H, s, N- CH_3); 6,59 (1H, d, 7-H); 6,93 (1H, dd, 5-H); 7,09 (1H, d, 4-H); 7,24 (1H, dd, 6-H); 7,46 (1H, s, 5'-H); 7,59 (1H, dd, 8'-H); 7,69 (1H, dd, 9'-H); 7,89 (1H, s, 2'-H); 8,14 (1H, d, 7'-H); 8,66 (1H, d, 10'-H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm : 20,9 (q, 3- CH_3); 25,6 (q, 3- CH_3); 29,9 (q, N- CH_3); 52,2 (s, 3-C); 99,0 (s, 2-C); 107,5 (d, 7-C); 120,5 (d, 5-C); 121,7 (d, 4-C); 122,7 (d, 10'-C); 123,4 (d, 5'-C); 125,3 (d, 7'-C); 126,8 (d, 8'-C); 128,4 (d, 6-C); 128,7 (d, 9'-C); 154,6 (d, 2'-C).

FORME OUVERTE (toluène) : (épaulement : 597 nm); λ_{max} : 644 nm.
FORME FERMEE (acétonitrile) : λ_{max} nm (ϵ): 206 (46700); 231 (ϵ) (43700); 236 (46300); 244 (51800); 294 (5000); 317 (5800); 330 (7400); 368 (7200); 386 (5400).

ϵ représente le coefficient d'extinction molaire de formule générale :

$$\epsilon = (\log I_0/I) C.l$$

où

I_0 est l'intensité lumineuse incidente

I est l'intensité lumineuse transmise

C est la concentration molaire

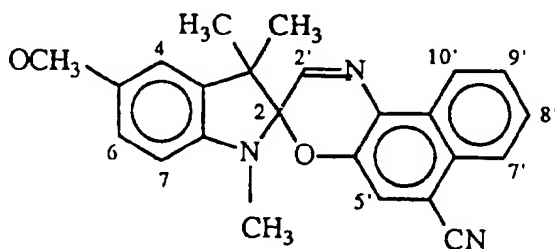
l est la longueur (cm) de la solution traversée.

EXEMPLE 2

6'-cyano-5-méthoxy-1,3,3-triméthyl-spiro-[indoline-[2,3']-[3H]-napht-[2,1-b]-[1,4]-oxazine] :

5 A un mélange de 5-méthoxy-2-méthylène-1,3,3-triméthylindoline (0,203 g, 1 mmole), chlorhydrate de 4-cyano-2-hydroxynaphtylamine (0,255 g, 1,1 mmole), triéthylamine (0,152 g, 1,5 mmole), sulfate de calcium anhydre (0,2 g), diméthylsulfoxyde (0,117 g, 1,5 mmole), hydrogénocarbonate de sodium (0,25 g), on ajoute 5 ml de toluène et
10 laisse 12 heures sous agitation à 80°C. On filtre, lave avec du toluène chaud (2 ml), et évapore le filtrat. Le produit est ensuite purifié par chromatographie flash (90 hexane/10 acétate d'éthyle).

15



20

Rendement : 65%

Point de fusion : 128°C.

25 RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, TMS), δ ppm : 1,33 (3H, s, 3-CH₃); 1,38 (3H, s, 3-CH₃); 2,69 (3H, s, N-CH₃); 3,81 (3H, s, O-CH₃); 3,50 (1H, d, 7-H); 6,72-6,78 (2H, m, 4 et 6-H); 7,47 (1H, s, 5'-H); 7,59 (1H, dd, 8'-H); 7,70 (1H, dd, 9'-H); 7,88 (1H, s, 2'-H); 8,13 (1H, d, 7'-H); 8,66 (1H, d, 10'-H).

30 RMN ¹³C (62,5 MHz, CDCl₃, TMS), δ ppm : 20,7 (q, 3-CH₃); 25,5 (q, 3-CH₃); 30,1 (q, N-CH₃); 52,4 (s, 3-C); 56,0 (q, O-CH₃); 99,4 (s, 2-C); 107,7 (d, 7-C); 109,4 (d, 4 ou 6-C); 112,0 (d, 4 ou 6-C); 122,5 (d, 10'-C); 123,3 (d, 5'-C); 125,2 (d, 7'-C); 126,7 (d, 8'-C); 128,5 (d, 9'-C); 154,3 (d, 2'-C).

35 FORME OUVERTE (épaulement : 606 nm); λ_{max} (toluène) : 659 nm.

FORME FERMEE (acétonitrile) : λ_{\max} nm (ϵ):203 (62600); 231(e) (47600); 236 (51600); 244 (56600); 316 (8800); 329 (8200); 368 (7500); 371 (7500); 388(e) (5300).

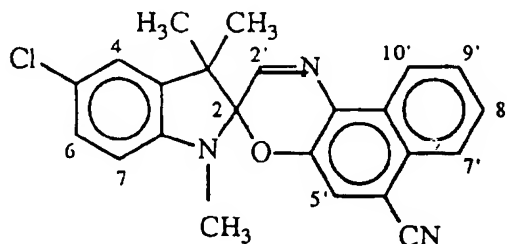
5

EXEMPLE 3

5-chloro-6'-cyano-1,3,3-triméthyl-spiro-[indoline-[2,3']-[3H]-naphth-[2,1-b]-[1,4]-oxazine] :

10 Obtenue par réaction de la 4-cyano-2-hydroxynaphtylamine (V) sur la 5-chloro-2-méthylène-1,3,3-triméthylindoline.

15



20

Rendement : 50%

Point de fusion : 175°C.

25

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm : 1,32 (3H, s, 3- CH_3); 1,37 (3H, s, 3- CH_3); 2,73 (3H, s, N- CH_3); 6,49 (1H, d, 7-H); 7,04 (1H, d, 4-H); 7,18 (1H, dd, 6-H); 7,46 (1H, s, 5'-H); 7,60 (1H, dd, 8'-H); 7,70 (1H, dd, 9'-H); 7,87 (1H, s, 2'-H); 8,14 (1H, d, 7'-H); 8,65 (1H, d, 10'-H).

30

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm : 20,6 (q, 3- CH_3); 25,2 (q, 3- CH_3); 29,7 (q, N- CH_3); 52,2 (s, 3-C); 98,9 (s, 2-C); 108,2 (d, 7-C); 122,1 (d, 4-C); 122,5 (d, 10'-C); 123,0 (d, 5'-C); 125,1 (d, 7'-C); 126,7 (d, 8'-C); 127,9 (d, 6-C); 128,5 (d, 9'-C); 153,7 (d, 2'-C).

FORME OUVERTE : λ_{\max} (toluène) : 644 nm.

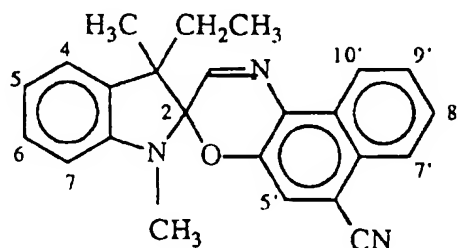
FORME FERMEE (acétonitrile) : λ_{\max} nm (ϵ):206 (47500); 231 (47400); 235 (47300); 244 (48500); 316 (7500); 330 (8000); 367 (7900); 370(e) (7700); 384(e) (5900).

35

EXEMPLE 4

6'-cyano-1,3-diméthyl-3-éthyl-spiro-[indoline-[2,3']-[3H]-napht-[2,1-b]-[1,4]oxazine] :

Obtenue par réaction de la 4-cyano-2-hydroxynaphtylamine (V)
sur la 1,3-diméthyl-3-éthyl-2-méthylèneindoline.



15

Rendement : 42%

Point de fusion : 162°C.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm (δ ppm du 2° diastéréoisomère) : 0,83 (0,87) (3H, t, 3- CH_2CH_3); 1,40 (1,29) (3H, s, 3- CH_3); 1,63-2,17 (2H, m, 3- CH_2); 2,61 (2,75) (3H, s, N- CH_3); 6,53 (6,60) (1H, d, 7-H); 6,92 (6,91) (1H, dd, 5-H); 7,10 (7,08) (1H, d, 4-H); 7,22 (1H, dd, 6-H); 7,48 (7,46) (1H, s, 5'-H); 7,53-7,65 (2H, m, 8' et 9'-H); 7,91 (7,90) (1H, s, 2'-H); 8,14 (8,12) (1H, d, 7'-H); 8,69 (8,66) (1H, d, 10'-H).

25

FORME OUVERTE : λ_{max} (toluène) : 643 nm.

FORME FERMEE (acétonitrile) : λ_{max} nm (ϵ) : 206 (47100); 230(c) (45000); 236 (48500); 244 (54200); 294 (5600); 317(c) (6400); 330 (8000); 367 (8100); 371(c) (8000); 386(c) (6200).

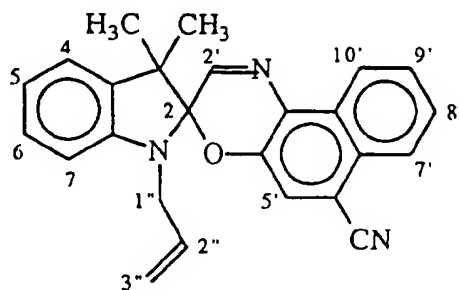
30

35

EXEMPLE 5

1-allyl-6'-cyano-3,3-diméthyl-spiro-[indoline-[2,3']-[3H]-napht-[2,1-b]-[1,4]-oxazine] :

Obtenue par réaction de la 4-cyano-2-hydroxynaphtylamine (V) sur la 1-allyl-3,3-diméthyl-2-méthylèneindoline.



Rendement : 34%

Point de fusion : 149°C.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm : 1,33 (3H, s, 3- CH_3); 1,39 (3H, s, 3- CH_3); 3,70-3,95 (2H, m, 1''-H); 5,05-5,30 (2H, m, 3''-H); 5,75-5,95 (1H, m, 2''-H); 6,62 (1H, d, 7-H); 6,92 (1H, dd, 5-H); 7,09 (1H, dd, 4-H); 7,20 (1H, dd, 6-H); 7,43 (1H, s, 5'-H); 7,58 (1H, dd, 8'-H); 7,68 (1H, dd, 9'-H); 7,88 (1H, s, 2'-H); 8,13 (1H, d, 7'-H); 8,64 (1H, d, 10'-H).

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm : 20,8 (q, 3- CH_3); 25,6 (q, 3- CH_3); 46,9 (t, 1''); 52,7 (s, 3-C); 99,3 (s, 2-C); 107,9 (d, 7-C); 116,7 (t, 3''-C); 120,2 (d, 5-C); 121,5 (d, 4-C); 122,5 (d, 10'-C); 123,2 (d, 5'-C); 125,1 (d, 7'-C); 126,6 (d, 8'-C); 128,1 (d, 6-C); 128,4 (d, 9'-C); 133,9 (d, 2'-C).

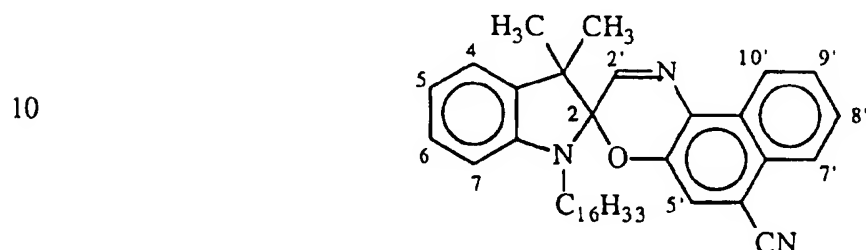
FORME OUVERTE : λ_{max} (toluène) : 645 nm.

FORME FERMEE (acétonitrile) : λ_{max} (e) : 205 (46000); 236 (48000); 245 (53300); 318 (5900); 331 (7500); 368 (7700); 371 (7700); 385(e) (6200).

EXAMPLE 6

6'-cyano-3,3-diméthyl-1-hexadécyle-spiro-[indoline-[2,3']-[3H]-napht-[2,1-b]-[1,4]-oxazine] :

5 Obtenue par réaction de la 4-cyano-2-hydroxynaphtylamine sur la
3,3-diméthyl-1-hexadécyl-2-méthylèneindoline.



15 Huile

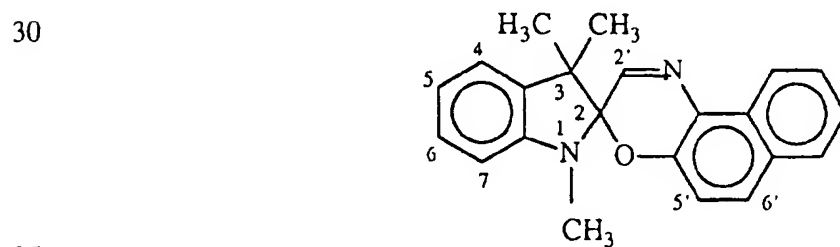
Rendement : 54%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm : 1,08-1,12 (m, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$); 1,19 (3H, s, 3- CH_3); 1,23 (3H, s, 3- CH_3); 3,02 (2H, t, N- CH_2); 6,58 (1H, d, 7-H); 6,95 (1H, dd, 5-H); 7,09 (1H, d, 4-H); 7,25 (1H, ddd, 6-H); 7,47 (1H, s, 5'-H); 7,59 (1H, dd, 8'-H); 7,70 (1H, dd, 9'-H); 7,88 (1H, s, 2'-H); 8,14 (1H, d, 7'-H); 8,68 (1H, d, 10'-H).

FORME OUVERTE : λ_{max} (toluène) : 647 nm.

25 EXAMPLE 7 (comparatif)

Composé 1,3,3-triméthyl-spiro-[indoline-[2,3']-[3H]-napht-[2,1-b]-[1,4]-oxazine]



35

I. PROPRIETES PHOTOCHROMIQUES EN SOLUTION DES COMPOSES DES EXEMPLES 1 à 7

PARAMETRES SPECTROCINETIQUES

5 (mesurés dans le toluène à 25°C à une concentration de $2,5 \times 10^{-5}$ M)

10	EXEMPLES	λ_{\max} (nm)	Constante cinétique de décoloration thermique k_{Δ} en s^{-1}	A_0 Colorabilité
	1	644	0,22	1,03
	2	659	0,20	0,9
15	3	644	0,32	1,05
	4	643	0,14	0,86
	5	645	0,33	1,06
	6	647	0,33	
20	7 (comparatif)	590		

Les paramètres spectrocinétiques sont déterminés comme suit.

On irradie par le rayonnement UV des solutions toluéniques contenant chacune l'un des composés des exemples 1 à 7.

25 Les mesures sont effectuées à 25°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$ contrôlée par un thermostat extérieur du type Hubert-ministat) dans une cuve en quartz cylindrique de section 10 mm et de longueur optique 10 cm.

30 L'enregistrement du spectre d'absorption dans le visible à l'aide d'un spectromètre rapide du type WARNER-SWASEY permet de déterminer λ_{\max} (longueur d'onde au maximum d'absorption) et A_0 (absorbance initiale ou densité optique au λ_{\max}) mesurées tout de suite après le flash de coloration. La diminution de A_0 en fonction du temps permet de calculer la constante de cinétique de décoloration thermique k_{Δ} .

35 Pour cela on effectue une photolyse des échantillons par des tubes à décharge alimentés par une batterie de capacités :

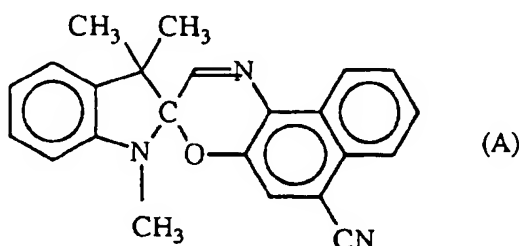
- énergie des éclairs : de l'ordre de 60 J
- durée des éclairs : 50 μ s.

On observe que les valeurs de λ_{\max} des composés selon l'invention sont nettement plus élevées que pour le composé 7 de l'art antérieur pris comme référence et que pour les composés de la demande JP 3251587.

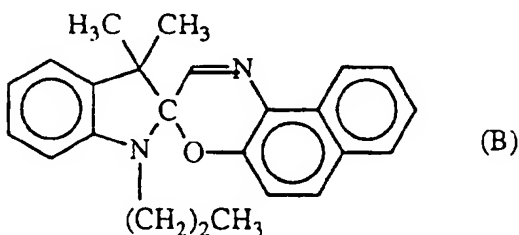
II. ETUDE COMPARATIVE ENTRE UN COMPOSE DE L'INVENTION ET UN HOMOLOGUE NON SUBSTITUE EN 6' DE L'ART ANTERIEUR

1. Etude de la cinétique photochromique et du spectre d'absorption dans le visible de la forme ouverte, dans une matrice polymère.

On compare le composé photochromique A de l'exemple 1, de formule :



au composé B non substitué en 6' de l'art antérieur, de formule :



Ces composés sont intégrés dans un vernis polyuréthane thermo-

durcissable à raison de 5% en poids et appliqués sur un verre en polymère de di(allylcarbonate) de diéthylèneglycol (verre ORMA®).

Le revêtement photochromique est d'une épaisseur de l'ordre de 15 µm.

5 Les revêtements photochromiques sont irradiés par une lampe Xenon 150 W, 0,5 mW/cm², 13 Klux pendant 15 minutes (phase de coloration du vernis photochromique). L'irradiation est alors stoppée. Il se produit une phase de décoloration.

10 On mesure la variation du pourcentage de transmission du vernis photochromique en fonction du temps pendant les deux phases en se plaçant à la longueur d'onde λ_{\max} correspondant à l'absorption maximale de chaque composé.

On enregistre également le spectre d'absorption dans le visible de la forme ouverte de chaque composé intégré dans le vernis.

15 L'étude cinétique du composé A a été réalisée à 35°C à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption $\lambda_{\max} = 650\text{nm}$.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 1 et dans la figure 1.

20 Les spectres d'absorption dans le visible du vernis photochromique contenant le composé A ont été effectués à 20 et 35°C et sont représentés dans les figures 3 et 4.

L'étude cinétique du composé B a été réalisée à 20 et 35°C avec $\lambda_{\max} = 610\text{ nm}$.

Les résultats à 20°C sont indiqués dans le tableau 2 et la figure 2.

25 Le spectre d'absorption dans le visible du vernis contenant le composé B a été effectué à 20°C et est représenté dans la figure 5.

30

35

RESULTATS

α . CINETIQUE PHOTOCHROMIQUE DU COMPOSE A
A 35°C ET $\lambda_{\max} = 650$ nm.

5

TABLEAU 1

	Temps en mn	Temps en s	% de transmission	D.O.
10	0	0	92,1	0,036
	0,5	30	51,4	0,289
	1	60	41,1	0,386
	2	120	31,4	0,503
	5	300	18,3	0,738
	10	600	11,5	0,939
	15	900	10	1,000
	15,5	930	27,8	0,556
	16	960	34,8	0,458
	17	1020	56,7	0,246
15	20	1200	83,5	0,078
	25	1500	90	0,046
	35	2100	91,1	0,040

20

β . CINETIQUE PHOTOCHROMIQUE DU COMPOSE B
A 20°C ET $\lambda_{\max} = 610$ nm.

TABLEAU 2

	Temps en mn	Temps en s	% de transmission	D.O.
25	0	0	91,6	0,038
	0,5	30	79,9	0,097
	1	60	75,6	0,121
	2	120	71,2	0,148
	5	300	65,5	0,184
	10	600	63	0,201
	15	900	61,4	0,212
	15,5	930	70,2	0,154
	16	960	74	0,131
	17	1020	77,6	0,110
30	20	1200	82,3	0,085
	25	1500	85,5	0,068
	35	2100	88,2	0,055
35	45	2700	89,3	0,049

γ. CINETIQUE PHOTOCHROMIQUE DU COMPOSE B
A 35°C ET $\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$.

5 Après 15 minutes d'irradiation, on observe un pourcentage de transmission de 85-86% alors qu'à l'état initial non excité, la transmission est de 90%. Les performances photochromiques du composé B sont très faibles à 35°C.

10

INTERPRETATION DES RESULTATS :

15 Le spectre d'absorption dans le visible du composé B à 20°C, représenté dans la figure 5, montre que la colorabilité du composé B est très faible.

Il résulte des tableaux 1 et 2 et des figures 1 et 2 relatifs à l'étude de la cinétique photochromique des composés A et B, après 15 minutes d'irradiation UV, que :

20 - le composé B de l'art antérieur, sous forme ouverte, conduit, à 20°C, à une coloration de faible intensité (Densité optique : D.O. = 0,212);

- tandis que le composé A atteint très rapidement, à une température de 35°C, une coloration 5 fois plus intense (D.O. = 1,00).

25 Les figures 3, 4 et 5 relatives aux spectres d'absorption dans le visible des composés A et B après 15 minutes d'irradiation, confirment le fait que le composé A, sous forme ouverte, présente une colorabilité d'amplitude plus élevée que le composé B, à 20°C.

Ils montrent également qu'à 35°C, le composé A présente une forte coloration au maximum d'absorption (λ_{\max}).

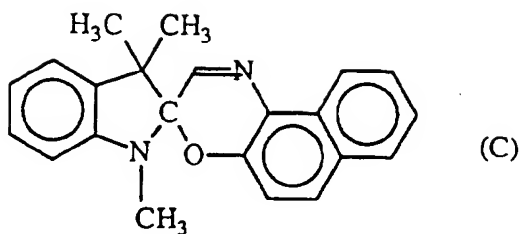
30

2. Etude du spectre UV d'absorption de la forme fermée

On compare le composé photochromique A de l'exemple 1 avec le composé homologue C non substitué en 6', de formule :

35

5



10

On mesure les spectres d'absorption de la forme fermée des composés A et C en solution dans l'acétonitrile. Une comparaison des deux spectres est présentée en figure 6.

15

Il résulte de cette figure que le composé A présente un spectre UV d'absorption de la forme fermée (non excité), dans lequel on observe un déplacement des bandes d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées et des maxima d'absorption pour les longueurs d'onde de valeur élevée, dont l'amplitude est sensiblement plus importante, par rapport aux bandes du spectre UV d'absorption du composé B sous sa forme fermée.

20

EXEMPLE 8

25

5-acryloxy-6'-cyano-1,3,3-triméthyl-spiro-[indoline-2,3'-[3H]-napht-[2,1-b]-[1,4]-oxazine] :

Etape 1

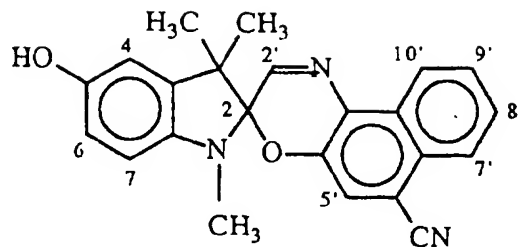
30

6'-cyano-5-hydroxy-1,3,3-triméthyl-spiro-[indoline-2,3'-[3H]-napht-[2,1-b]-[1,4]-oxazine]

Obtenue par réaction de la 4-cyano-2-hydroxynaphtylamine (V) sur la 5-hydroxy-2-méthylène-1,3,3-triméthylindolénine.

35

5



Rendement : 30%

10

Point de fusion : 205-206°C.

15

RMN ^1H (250 MHz, acétone- d_6 , TMS), δ_{ppm} : 1,31 (3H, s, 3- CH_3); 1,37 (3H, s, 3- CH_3); 2,69 (3H, s, N- CH_3); 6,49 (1H, d, 7-H); 6,68 (1H, dd, 6-H); 6,71 (1H, d, 4-H); 7,65-7,79 (3H, m, 5',8' et 9'-H); 7,82 (1H, s, 2'-H); 8,01 (1H, s, OH); 8,09 (1H, d, 7'-H); 8,69 (1H, d, 10'-H).

Etape 2

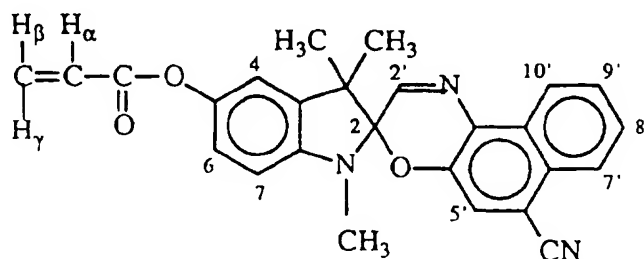
20

On ajoute goutte à goutte 0,15 g de chlorure d'acide acrylique à la solution refroidie (0°C) de 0,1 g de SPO obtenue à l'étape précédente et 0,3 g de triéthylamine dans 50 ml de CH_2Cl_2 .

25

On laisse agir 2 heures à température ambiante. L'évaporation du solvant et la purification par chromatographie flash (85 hexane/15 acétate d'éthyle) donne le produit recherché.

30



Rendement : 79%

35

Point de fusion : 135-136°C.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS), δ_{ppm} : 1,32 (3H, s, 3- CH_3); 1,39 (3H, s, 3- CH_3); 2,74 (3H, s, N- CH_3); 6,01 (1H, d, H β); 6,33 (1H, dd, H α); 6,51 (1H, d, 7-H); 6,61 (1H, d, H γ); 6,87 (1H, d, 4-H); 6,98 (1H, s, 5'-H); 7,61 (1H, dd, 8'-H); 7,70 (1H, dd, 9'-H); 7,88 (1H, s, 2'-H); 8,14 (1H, d, 7'-H); 8,66 (1H, d, 10'-H).

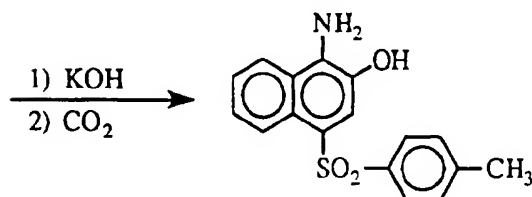
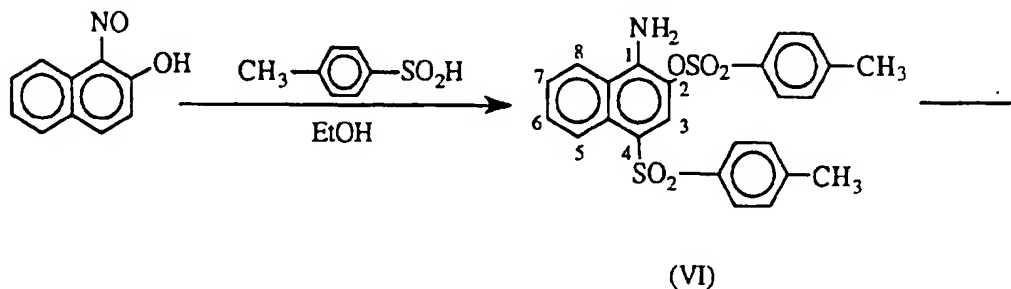
Forme ouverte : λ_{max} (toluène) : 646 nm

EXEMPLE 9

6'-p-tolylsulfonyl-1,3,3-triméthyl-spiro-[indoline-2,3'-[3H]-naphth-[2,1-b]-[1,4]oxazine] :

A. Synthèse de la 4-p-tolylsulfonyl-2-hydroxynaphtylamine

Cette synthèse est effectuée selon le schéma réactionnel suivant :



On ajoute 10 g (0,058 moles) de 1-nitroso-2-naphtol à une solution refroidie d'acide p-toluenesulfonique (27 g, 0,173 moles) dans

50 ml d'éthanol. On chauffe à reflux 1 heure, on refroidit et on laisse le produit précipiter à froid pendant 12 heures. Après filtration et deux cristallisations dans l'éthanol, on obtient 9,2 g (34 %) de composé (VI) sous forme de cristaux blancs.

5

Point de fusion : 151-152°C

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS), δppm : 2,34 (3H, s, CH_3); 2,49 (3H, s, CH_3); 5,06 (2H, s. large, NH_2); 7,20-7,86 (12H, m, arom.H); 8,5 (1H, d, 8-H).

10

On mélange une solution de 3,4 g (7,25 mmoles) de tosylate (VI) dans 20 ml d'éthanol avec une solution de 3,4 g (60,7 mmoles) d'hydroxyde de potassium dans 40 ml d'eau. On porte à reflux 30 minutes, on refroidit, on laisse une nuit à froid et on filtre. On sature le filtrat avec du gaz carbonique, on filtre le précipité et on le sèche.

15

On obtient 1,4 g (62 %) de 4-p-tolylsulfonyl-2-hydroxynaphtylamine (VII) qu'on utilise dans la synthèse de SPO sans purification supplémentaire.

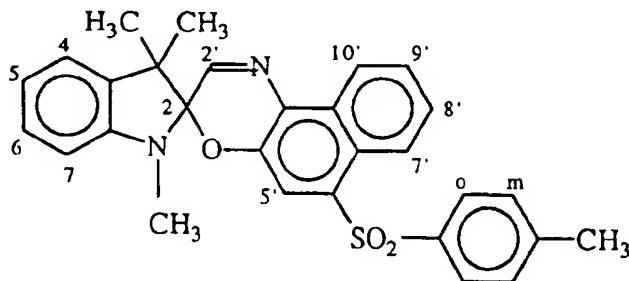
Point de fusion : 181-184°C.

20

B. Synthèse de la spironaphtoxazine correspondante :

La spirooxazine est obtenue par réaction de la 4-p-tolylsulfonyl-2-hydroxynaphtylamine (VII) sur la 2-méthylène-1,3,3-triméthyl-indolénine. Les conditions réactionnelles et la purification sont identiques à l'exemple 1.

25



35

Rendement : 10 %

Point de fusion : 204-205°C

5 RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, TMS), δppm : 1,34 (3H, s, 3-CH₃); 1,35 (3H, s, 3-CH₃); 2,39 (3H, s, p-CH₃); 2,73 (3H, s, N-CH₃); 6,58 (1H, d, 7-H); 6,91 (1H, dd, 5-H); 7,08 (1H, d, 4-H) 7,23 (3H, m,m-H, 6-H); 7,46 (1H, dd, 8'-H); 7,58 (1H, dd, 9'-H); 7,82 (2H, d, o-H) ; 7,87 (1H, s, 2'-H); 8,02 (1H, s, 5'-H); 8,57 (1H, d, 7'-H); 8,66 (1H, d, 10'-H).

10 Forme ouverte : λ_{max} (toluène) : 632 nm

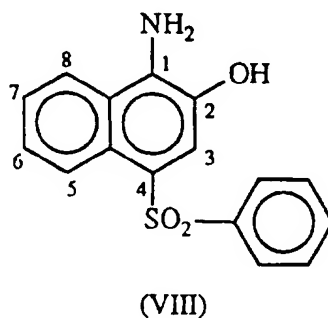
EXEMPLE 10

15 6'-Phénylsulfonyl-1,3,3-triméthyl-spiro-[indoline-2,3'-[3H]-napht-[2,1-b]-[1,4]oxazine] :

A. Synthèse de la 4-phénylsulfonyl-2-hydroxynaphtylamine

La 4-phénylsulfonyl-2-hydroxynaphtylamine (VIII) est obtenue selon la méthode décrite pour l'obtention de (VII) (exemple 9) à partir de 1-nitroso-2-naphtol et d'acide benzenesulfinique.

20



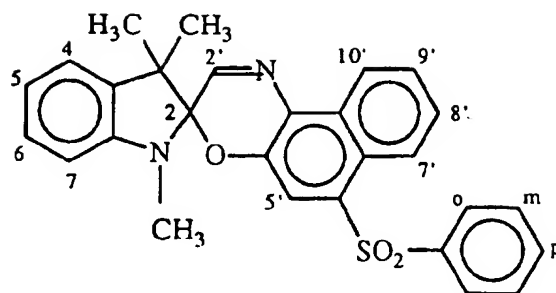
30 Rendement : 16 %

Point de fusion : 176-177°C

B. Synthèse de la spironaphtoxazine correspondante :

Elle est obtenue par réaction de la 4-phénylsulfo-2-hydroxynaphtylamine sur la 2-méthylène-1,3,3-triméthylindolénine.

35



10

Rendement : 21 %

Point de fusion : 195-196°C

15

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS), δ_{ppm} : 1,36 (3H, s, 3- CH_3); 1,37 (3H, s, 3- CH_3); 2,75 (3H, s, N- CH_3); 6,59 (1H, d, 7-H); 6,93 (1H, dd, 5H); 7,10 (1H, d, 4-H); 7,24 (1H, dd, 6-H), 7,43-7,53 (4H, m, 8'-H, p-H, m-H); 7,60 (1H, dd, 9'-H); 7,89 (1H, s, 2'-H); 7,94 (2H, d, o-H); 8,08 (1H, s, 5'-H) ; 8,54 (1H, d, 7'-H); 8,66 (1H, d, 10'-H).

20

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , TMS), δ_{ppm} : 21,0 (q, 3- CH_3); 25,5 (q, 3- CH_3); 29,8 (q, N- CH_3); 52,2 (s, 3-C); 99,1 (s, 2-C); 107,4 (d, 7-C); 120,4 (d, 5-C); 121,2 (d, 5'-C); 121,6 (d, 4-C); 122,8 (d, 10'-C); 124,4 (d, 7'-C) ; 126,4 (d, 8'-C); 127,6 (d, o-C); 127,9 (d, 9'-C); 128,3 (d, 6-C); 129,3 (d, m-C); 133,4 (d, p-C); 154,6 (d, 2'-C).

25

Forme ouverte : λ_{max} (toluène) : 642 nm

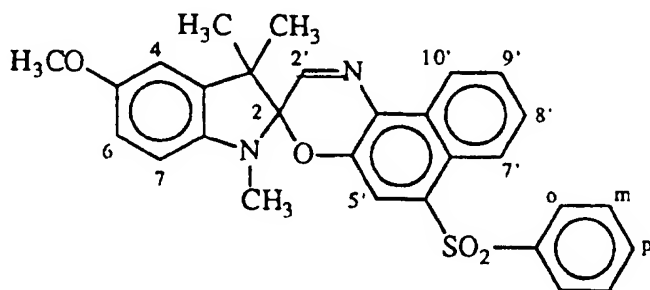
30

35

EXEMPLE 11

5-méthoxy-6'-phénylsulfonyl-1,3,3-triméthyl-spiro-[indoline-2,3'-
[3H]-napht-[2,1-b]-[1,4]oxazine] :

Elle est obtenue par réaction de la 4-phénylsulfo-2-hydroxy-naphtylamine sur la 5-méthoxy-2-méthylène-1,3,3-triméthylindolénine.



Rendement : 14 %

Point de fusion : 161-162°C

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS), δ_{ppm} : 1,34 (3H, s, 3- CH_3) ; 1,38 (3H, s, 3- CH_3) ; 2,69 (3H, s, N- CH_3) ; 3,81 (3H, s, O- CH_3) ; 6,50 (1H, d, 7H) ; 6,74-6,77 (2H, m, 6-H, 4-H) ; 7,35-7,51 (4H, m, 8'-H, p-H, m-H) ; 7,55 (1H, dd, 9'H) ; 7,88 (1H, s, 2'-H) ; 7,93 (2H, dd, o-H) ; 8,10 (1H, s, 5'-H) ; 8,53 (1H, d, 7'-H) ; 8,53 (1H, d, 7'-H) ; 8,66 (1H, s, 10'-H).

Forme ouverte : λ_{max} (toluène) : 657 nm

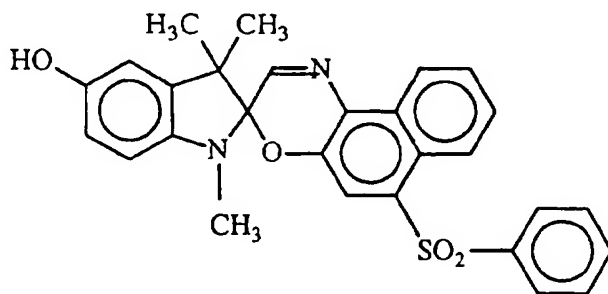
EXEMPLE 12

5 5-acryloxy-6'-phénylsulfonyl-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-
napht[2,1-b]-[1,4]-oxazine] ;

Etape 1

5-hydroxy-6'-phénylsulfonyl-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-
 napht[2,1-b]-[1,4]-oxazine] :

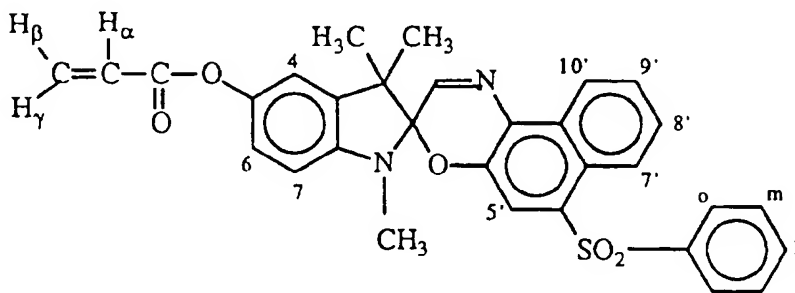
10 Obtenue par réaction de la 4-phénylsulfo-2-hydroxynaphtylamine sur
 la 5-hydroxy-2-méthylène-1,3,3-triméthylindolénine



20 Rendement : 28 %

Etape 2

25 On traite 0,1 g de SPO obtenue à l'étape précédente par 0,15 g de
 chlorure d'acide acrylique, comme dans l'exemple 8, étape 2. La
 purification par chromatographie flash (85 hexane/15 acétate d'éthyle)
 donne le produit recherché.



Rendement : 68 %

Point de fusion : 183-184°C

5 RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm ; 1,34 (3H, s, 3- CH_3) ; 1,39 (3H, s, 3- CH_3) ; 2,74 (3H, s, N- CH_3) ; 6,01 (1H, d, H β) ; 6,33 (1H, dd, H α) ; 6,56 (1H, d, 7H) ; 6,61 (1H, d, H γ) ; 6,89 (1H, d, 4-H) ; 6,97 (1H, dd, 6-H) ; 7,45-7,64 (5H, m, 8'-H, 9'-H, p-H, m-H) ; 7,88 (1H, s, 2'-H) ; 7,96 (2H, d, o-H) ; 8,07 (1H, s, 5'-H) ; 8,56 (2H, d, 7'-H) ; 8,66 (1H, d, 10'-H)

10 Forme ouverte : λ_{max} (toluène) : 643 nm

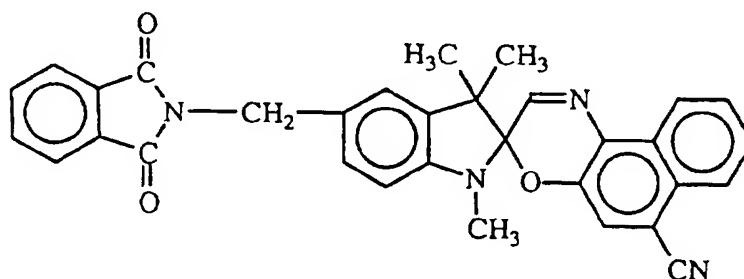
15

EXEMPLE 13

En suivant le schéma général de synthèse, on synthétise le composé

20

25



20 Ce composé peut être synthétisé par le schéma réactionnel mentionné précédemment en utilisant la base de Fischer 1,3,3-triméthyl-2-méthylène-5-N-phthalimidométhyl indoline. Cette base de Fischer ainsi
30 que le procédé de préparation sont décrits dans Australian Journal Chemistry 1977, Vol. 30 pp 689-694.

Propriétés spectrocinétiques des composés des exemples 8 à 12

35

Les propriétés spectrocinétiques sont mesurées en solution dans le

toluène, dans les mêmes conditions que pour les exemples 1 à 7.

	Exemples	λ_{\max} (nm)	Constante cinétique de décoloration thermique K_{Δ} (s ⁻¹)	Ao Colorabilité
5	8	646	0,17	0,77
	9	632	0,15	1,32
	10	642	0,13	1,17
10	11	657	0,20	
	12	643	0,18	0,95

15 On observe que les valeurs de λ_{\max} des composés 8 à 12 sont élevées.

Exemples d'utilisation des composés photochromiques de l'invention

1) Lentilles de contact souples hydrophiles photochromiques

20 On prépare des lentilles de contact hydrophiles en copolymère MMA (méthacrylate de méthyle) et NVP (N-vinylpyrrolidone) dans des proportions 72,8 % et 26,1 %, réticulé par l'allylméthacrylate 0,23 %.

La lentille est obtenue en mélangeant la N-vinylpyrrolidone avec le MMA, un amorceur thermique l'AIBN (Azobisisobutyronitrile)
25 (0,89 %), le composé photochromique 0,1 % en mole, le réticulant, puis la composition obtenue est polymérisée thermiquement pendant 33 heures, la température partant de 40°C pour atteindre 120°C en fin de cycle.

30 Chacun des composés photochromiques des exemples 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 12 et 13 est incorporé séparément dans les lentilles de contact hydrophiles MMA/NVP, conformément au mode opératoire précédent.

Exposés à la lumière solaire, les lentilles initialement incolores prennent une coloration bleu-vert, qui disparaît lorsque l'irradiation
35 cesse.

On note que la coloration apparaît plus intense dans le cas des lentilles incluant les composés photochromiques des exemples 3, 4 et 8.

2) Lentilles de contact rigides photochromiques

5 On prépare des lentilles de contact rigides en PMMA (polyméthacrylate de méthyle) par polymérisation d'un mélange renfermant 100 parties en poids de méthacrylate de méthyle (MMA), 2 parties en poids de DMEG (diméthacrylate d'éthylèneglycol), et 0,03 parties en poids d'AIBN.

10 Le composé photochromique de l'exemple 8 est incorporé dans le mélange polymérisable à raison de 0,1 % molaire.

Le mélange est introduit dans un tube en polypropylène puis la polymérisation est effectuée thermiquement par chauffage pendant 15 heures à 64°C puis pendant 8 heures à 83°C.

Après démoulage, on taille et l'on usine les lentilles de contact.

Exposées à la lumière solaire, les lentilles initialement incolores prennent une coloration bleu-vert.

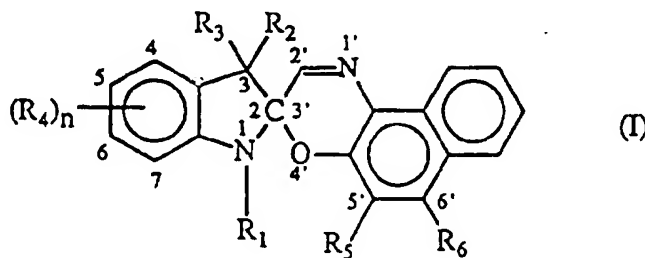
Le photochromisme de ces lentilles est particulièrement persistant dans le temps.

REVENDICATIONS

1. Composés photochromiques de structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine], caractérisés par le fait qu'ils comportent en position 6' un groupement R_6 choisi parmi les groupements suivants : cyano, phénylsulfonyl, benzylsulfonyl, lié par l'atome de soufre au carbone 6' et un cycle benzénique condensé en 7',8' au noyau benzoxazine.

2. Composés photochromiques selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils possèdent une structure spiro[indoline-2,3'-[3H]-napht[2,1,b]-[1,4]-oxazine].

3. Composés photochromiques selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule suivante :



dans laquelle :

n varie de 0 à 4;

- R_1 représente :

i) un groupe alkyle de 1 à 16 atomes de carbone;

ii) un groupe allyle, phényle, arylalkyle mono- ou disubstitué par des substituants du type alkyle ou alcoxy de 1 à 6 atomes de carbone ou des atomes d'halogène tels que chlore;

iii) un groupe alicyclique éventuellement substitué;

iv) un groupe hydrocarbure aliphatique comportant dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N ou S, et éventuellement une fonction acide, ester ou alcool;

- R_2 et R_3 peuvent chacun et indépendamment l'un de l'autre représenter un groupe C_1 - C_8 alkyle, phényle, phényle mono- ou

disubstitué par des groupes C_1-C_4 alkyle et/ou C_1-C_5 alcoxy, ou peuvent être combinés pour former une chaîne cyclique de 6 à 8 atomes de carbone;

- R_4 et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre :

5 i) un atome d'hydrogène, une fonction amine $NR'R''$, où R' et R'' représentent chacun et indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, phényle ou un dérivé substitué de celui-ci; R' et R'' peuvent se combiner pour former un cycloalkyle pouvant être substitué et contenir un ou plusieurs hétéroatomes;

10 ii) un groupe R , OR , SR , COR ou $COOR$, dans lequel R représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe aryle ou hétéroaryle;

iii) un atome d'halogène, un groupe C_1-C_4 monohaloalkyle, ou un groupe C_1-C_4 polyhaloalkyle;

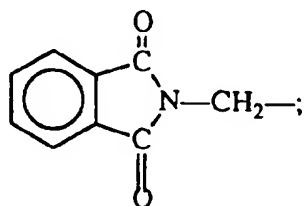
15 iv) $-NO_2$, CN , SCN ,
chacun des substituants R_4 pouvant être présent sur l'un quelconque des atomes de carbone convenables de la partie indoline du composé photochromique, en positions 4, 5, 6 et 7,

20 v) un groupement $CH_2 = \underset{\substack{| \\ R_8}}{C} - \underset{\substack{|| \\ O}}{C} - O -$


où R_8 désigne H ou CH_3 ;

vi) un groupement

25



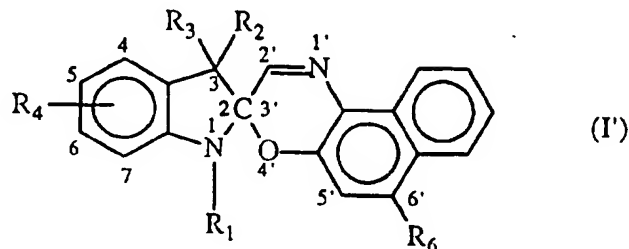
30

R_6 est choisi parmi les groupements CN et de formule $-SO_2-$ 

dans laquelle R_7 désigne un atome d'hydrogène, un alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un atome d'halogène.

35

4. Composés selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'ils répondent à la formule suivante :



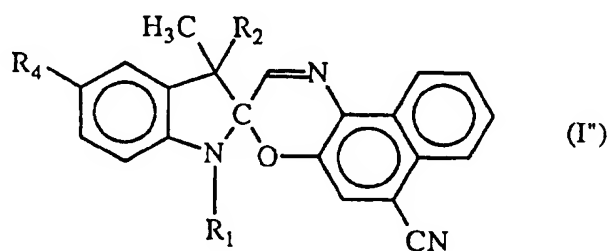
dans laquelle R_1 désigne un groupement alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement allyle ;

R_2 et R_3 représentent chacun et indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ;

R_4 désigne un atome d'halogène, un atome d'hydrogène ou un radical alcoxy, un groupement $\text{CH}_2=\text{C}-\underset{\text{R}_8}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$ dans lequel R_8 représente H ou CH_3 ; et

R_6 a la même signification que dans la revendication 3.

5. Composés selon la revendication 4, caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule suivante :



dans laquelle :

R_1 désigne un alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupe allyle;

R_2 désigne un alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone;

R_4 désigne un atome d'halogène, un atome d'hydrogène, un radical alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical $\text{CH}_2=\text{C}-\underset{\text{R}_8}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$ avec R_8 désignant H ou CH_3 .

6. Composés selon la revendication 5, caractérisés par le fait que dans la formule (I'') :

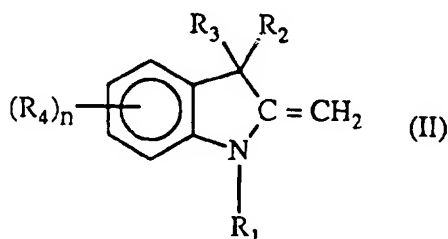
R_1 désigne un radical méthyle, hexadécyle ou allyle;

R_2 désigne un radical méthyle ou éthyle;

5 R_4 désigne un atome d'hydrogène, un atome de chlore ou un radical méthoxy, ou $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$.

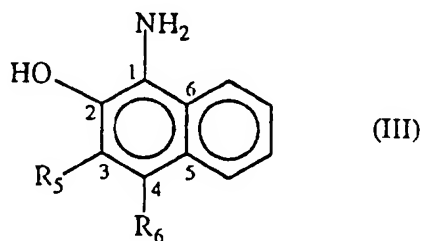
7. Procédé de préparation des composés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il comprend la condensation d'une base de Fischer avec un
10 orthoaminophénol substitué en position 4 par un groupement R_6 dans un milieu solvant en présence d'un agent oxydant.

8. Procédé de préparation selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'il comprend la condensation d'une base de Fischer, de
15 formule :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et n ont les mêmes significations indiquées dans la revendication 1,

25 avec un orthoaminophénol annelé de formule :



35 où R_5 et R_6 ont les mêmes significations indiquées ci-dessus, dans un milieu solvant en présence d'un agent oxydant.

9. Utilisation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comme composé photochromique dans l'optique ophtalmique.

5 10. Composition destinée à être appliquée sur ou introduite dans un matériau polymère organique transparent, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans des quantités suffisantes pour permettre au matériau exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

10 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la composition est sous forme liquide contenant sous forme dissoute ou dispersée, les composés photochromiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans un milieu à base de solvants appropriés pour être appliqués ou introduits dans un matériau polymère transparent.

15 12. Composition destinée à être appliquée sur ou introduite dans un matériau polymère organique transparent, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une solution incolore ou transparente à base de polymères, de copolymères ou de mélange de polymères transparents dans un solvant organique approprié, contenant au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans des quantités suffisantes pour permettre au matériau exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

20 13. Matériau solide transparent approprié pour réaliser des lentilles ophtalmiques, caractérisé par le fait qu'il comporte sur la surface et/ou à l'intérieur au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans des quantités suffisantes pour permettre au matériau exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

25 14. Matériau solide transparent selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'il contient de 0,07 à 20% en poids de composés photochromiques.

30 15. Composition ou matériau solide transparent, selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait que le composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des

35

revendications 1 à 6, est utilisé conjointement avec d'autres composés photochromiques donnant lieu à des colorations différentes.

- 5 16. Vernis de transfert, caractérisé par le fait qu'il contient au moins un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 6.

1/5

COMPOSÉ A

CINETIQUE PHOTOCHROMIQUE

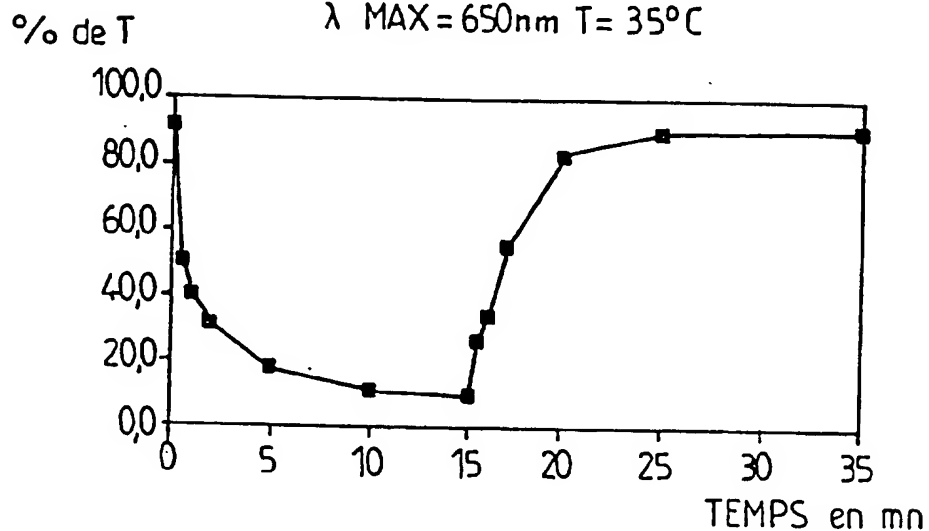
 λ MAX = 650nm T = 35°C

FIG. 1

COMPOSÉ B (ART ANTERIEUR)

CINETIQUE PHOTOCHROMIQUE

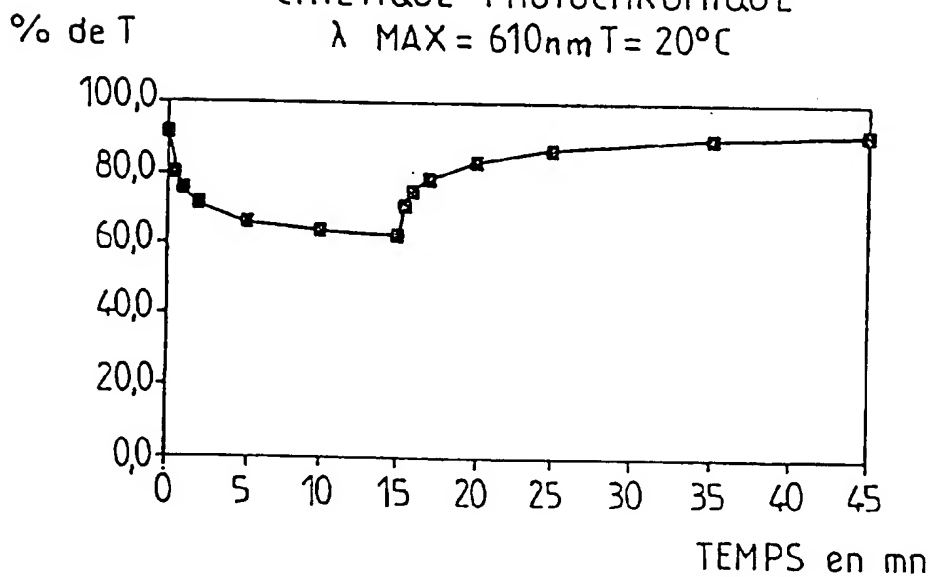
 λ MAX = 610nm T = 20°C

FIG. 2

2/5

COMPOSÉ A

T = 20°C

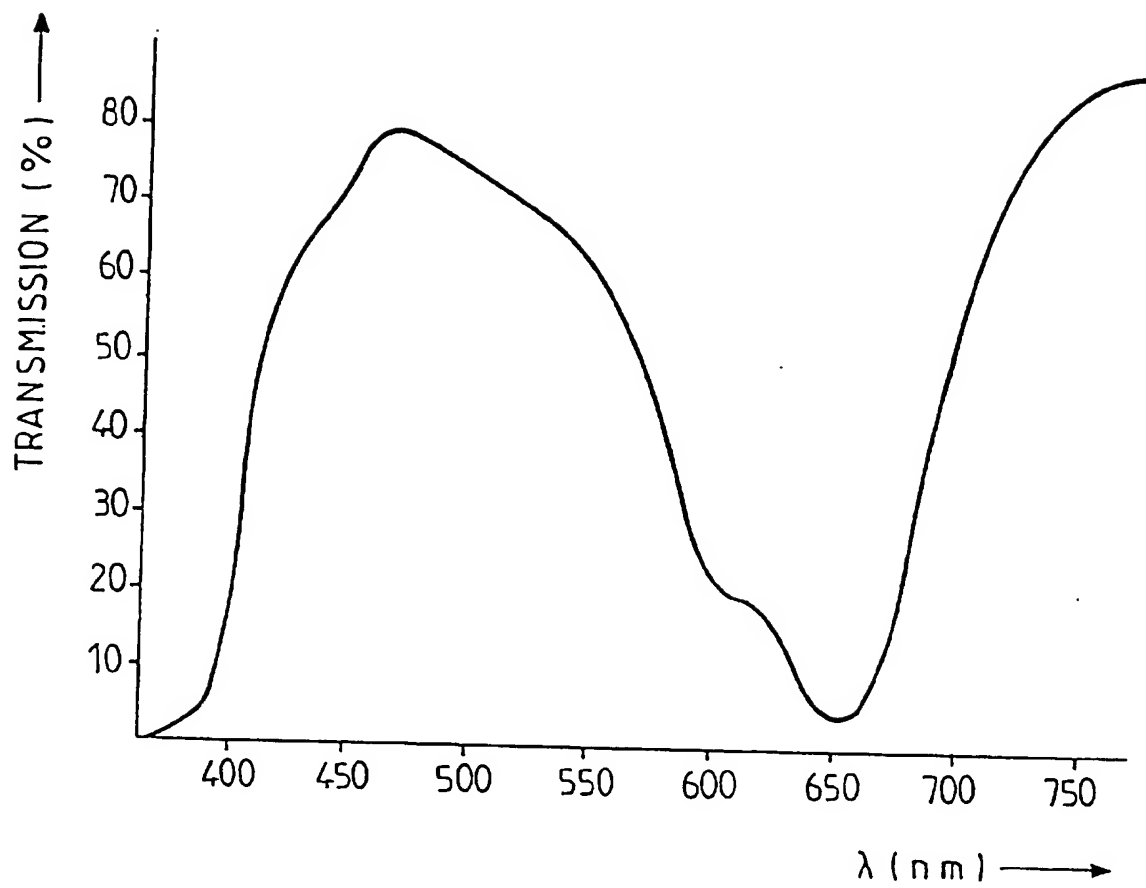


FIG. 3

3/5

COMPOSÉ A

T = 35° C

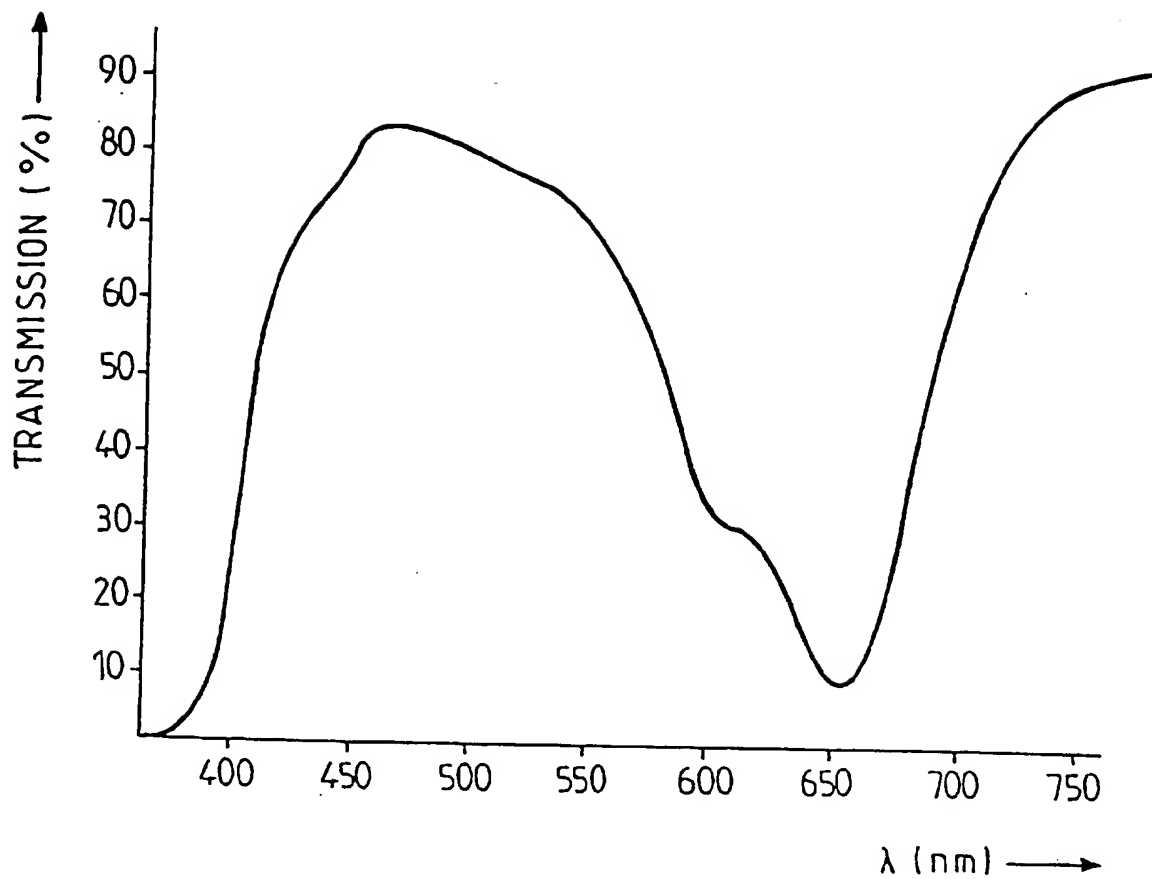


FIG.4

4/5

COMPOSE B (ART ANTERIEUR)

T = 20°C

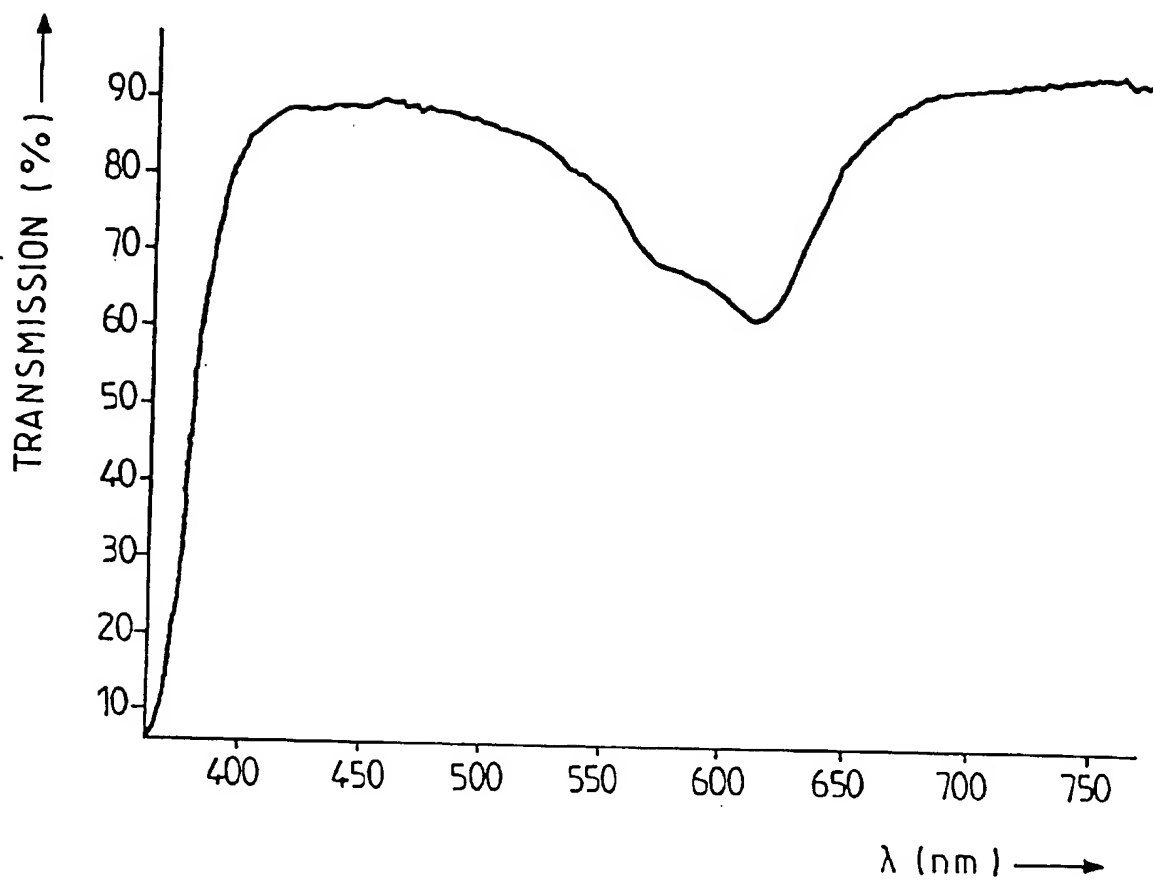


FIG. 5

5/5

SPECTRE U.V. DE LA FORME FERMEE
(CH₃CN ; C = 2,5 10⁻⁵M)

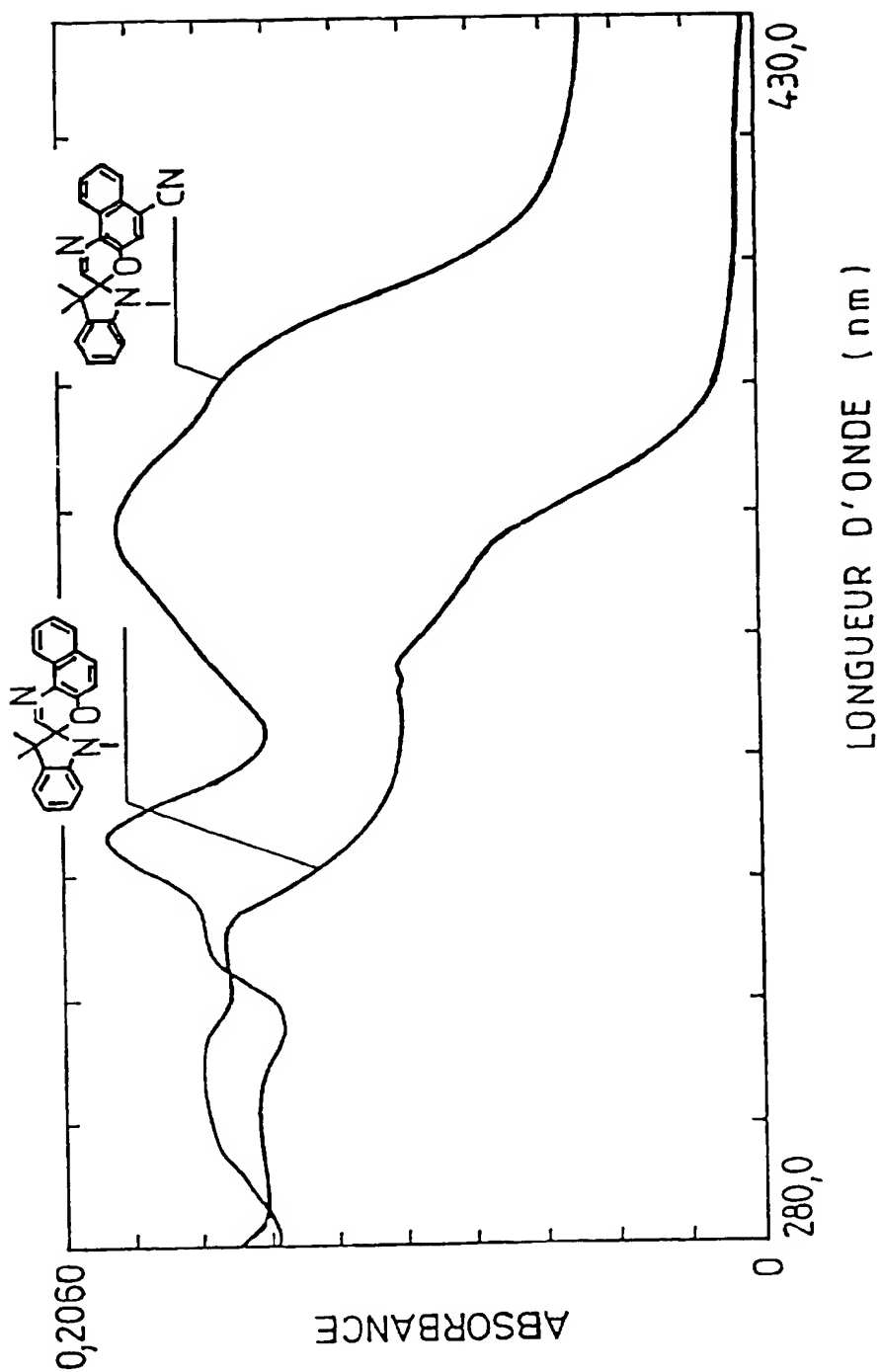


FIG. 6

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G03C1/685 C07D498/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G03C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP,A,03 251 587 (TOKUYAMA SODA CO. LTD.) 11 November 1991 cited in the application see page 1031; figure 5; table 1 see page 1032; examples 7,9 see page 1034; table 3 ---	1-16
A	EP,A,0 245 020 (PILKINGTON BROTHERS P.L.C.) 11 November 1987 cited in the application see page 7 ---	1-16
A	EP,A,0 316 980 (ENICHEM SYNTHESIS S.P.A.) 24 May 1989 see page 5 - page 6 -----	1-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 1995

Date of mailing of the international search report

20.10.1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

J.-M. DUPART

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01031

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP-A-03251587	11-11-91	NONE	

EP-A-0245020	11-11-87	AU-B- 605763	24-01-91
		AU-B- 7196687	05-11-87
		CA-A- 1305271	14-07-92
		DE-A- 3773426	07-11-91
		GB-A- 2190088	11-11-87
		JP-A- 62288830	15-12-87
		KR-B- 9407779	25-08-94
		US-A- 4913544	03-04-90

EP-A-0316980	24-05-89	AU-B- 2474488	11-05-89
		DE-A- 3882015	29-07-93
		DE-T- 3882015	04-11-93
		ES-T- 2056906	16-10-94
		JP-A- 1163184	27-06-89
		US-A- 5180524	19-01-93

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 G03C1/685 C07D498/10		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 G03C C07D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP,A,03 251 587 (TOKUYAMA SODA CO. LTD.) 11 Novembre 1991 cité dans la demande voir page 1031; figure 5; tableau 1 voir page 1032; exemples 7,9 voir page 1034; tableau 3 ---	1-16
A	EP,A,0 245 020 (PILKINGTON BROTHERS P.L.C.) 11 Novembre 1987 cité dans la demande voir page 7 ---	1-16
A	EP,A,0 316 980 (ENICHEM SYNTHESIS S.P.A.) 24 Mai 1989 voir page 5 - page 6 -----	1-16
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 Octobre 1995		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20. 10. 95
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé J.-M. DUPART

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 95/01031

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP-A-03251587	11-11-91	AUCUN	

EP-A-0245020	11-11-87	AU-B- 605763	24-01-91
		AU-B- 7196687	05-11-87
		CA-A- 1305271	14-07-92
		DE-A- 3773426	07-11-91
		GB-A- 2190088	11-11-87
		JP-A- 62288830	15-12-87
		KR-B- 9407779	25-08-94
		US-A- 4913544	03-04-90

EP-A-0316980	24-05-89	AU-B- 2474488	11-05-89
		DE-A- 3882015	29-07-93
		DE-T- 3882015	04-11-93
		ES-T- 2056906	16-10-94
		JP-A- 1163184	27-06-89
		US-A- 5180524	19-01-93
